

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030066129 A
 (43)Date of publication of application: 09.08.2003

(21)Application number: 1020020006309
 (22)Date of filing: 04.02.2002

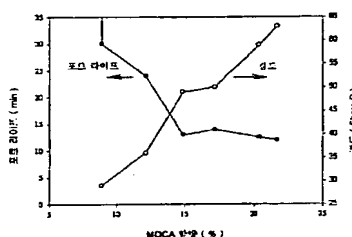
(71)Applicant: SKC CO., LTD.
 (72)Inventor: LEE, JONG MYEONG
 PARK, IN HA
 SHIN, JEONG HWAN

(51)Int. Cl. C08G 18 /32

(54) COMPOSITION FOR FORMING POLYURETHANE ELASTOMER HAVING HIGH HARDNESS AND EXCELLENT ABRADABILITY

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a composition for forming a polyurethane elastomer which has high hardness and excellent abrasability, while retaining inherent elasticity in polyurethane, by selecting proper materials and controlling a structure. CONSTITUTION: The composition comprises an urethane prepolymer which is formed by mixing an aromatic diisocyanate and alicyclic diisocyanate in a weight ratio of 1:0.1-1:5, and reacting the mixture with polyol having weight average molecular weight of 200-3000, and which has the content of unreacted isocyanate group of 5-22%; and a curing system formed by mixing aromatic amines and alcohols in a weight ratio of 1:0.3-1:3, wherein the mixing ratio of the prepolymer and the curing system is 70-200 index, if 1:1 equivalent ratio is set to 100 index.



copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20020204)
 Notification date of refusal decision (00000000)
 Final disposal of an application (registration)
 Date of final disposal of an application (20041217)
 Patent registration number (1004677650000)
 Date of registration (20050113)
 Number of opposition against the grant of a patent ()
 Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
 Number of trial against decision to refuse ()
 Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁷
C08G 18/32

(45) 공고일자 2005년01월24일
(11) 등록번호 10-0467765
(24) 등록일자 2005년01월13일

(21) 출원번호 10-2002-0006309
(22) 출원일자 2002년02월04일

(65) 공개번호 10-2003-0066129
(43) 공개일자 2003년08월09일

(73) 특허권자 에스케이씨 주식회사
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지

(72) 발명자 신정환
울산광역시중구우정동선경2차아파트210동104호

이중명
울산광역시북구연암동벽산아파트113동406호

박인하
울산광역시중구우정동선경2차아파트210동2302호

(74) 대리인 특허법인씨엔에스

심사관 : 하승규

(54) 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체제조용 조성물

요약

본 발명은 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물에 관한 것으로, 방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트가 중량기준으로 1:0.1~1:5의 비로 혼합하여 중량평균분자량 200~3000의 폴리올과 반응시켜 제조되고, 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5~22%인 우레탄 프리폴리머; 및 방향족 아민류, 및 다알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 중량기준으로 1:0.3~1:3의 비로 혼합된 경화시스템을 포함하며, 상기 프리폴리머와 경화시스템의 혼합비는 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 70~200 인덱스인 것을 특징으로 한다. 상기 조성물은 프리폴리머 및 경화시스템의 제조시 적절한 원료의 선택 및 구조의 제어를 통하여 폴리우레탄 고유의 탄성을 유지하면서도 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체를 제조할 수 있으며, 효율적인 작업성을 확보할 수 있는 장점을 갖는다.

대표도

도 3

색인어

폴리우레탄, 탄성체, 마모특성, 경화시스템, 프리폴리머, 연마패드

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 반도체 연마장치의 구조 및 연마방법의 일 구체예를 도시하는 개략도이다.

도 2는 화학적-기계적 연마(CMP) 공정의 개념을 예시적으로 나타내는 개략도이다.

도 3은 경화시스템 내의 MOCA 함량 변화에 따른 폴리우레탄 탄성체의 작업성 및 경도 평가 결과를 도시하는 그래프이다.

도 4는 우레탄 프리폴리머와 경화시스템의 인덱스 변화에 따른 MOCA 함량 및 작업성 평가 결과를 도시하는 그래프이다.

도 5는 우레탄 프리폴리머와 경화시스템의 인덱스 변화에 따른 MOCA 함량, 강성 세그먼트 함량 및 경도 평가 결과를 도시하는 그래프이다.

도면 부호에 대한 설명

1 : 연마장치 10 : 연마패드

20 : 정반 30 : 웨이퍼

32 : 리테이너 링 34 : 헤드

40 : 슬러리 공급수단 42 : 슬러리

50 : 컨디셔너

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 이소시아네이트기 말단의 우레탄 프리폴리머(isocyanate-terminated urethane prepolymer) 및 활성수소를 함유하는 경화시스템 각각의 원료 및 구조를 적절히 설계함으로써 경화된 폴리우레탄 탄성체가 탄성을 유지하면서도 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 폴리우레탄은 탄성이 우수한 고분자 재료로 알려져 있고, 디이소시아네이트(diisocyanate)나 폴리올(polyol),쇄연장제(chain extender) 등의 적절한 선택과 배합을 통해서 탄성이 우수한 폴리우레탄 탄성체를 제조할 수 있으나, 탄성을 유지하면서 경도를 향상시키는 데에는 원료의 선택이나 작업성에 있어서 한계를 가지고 있었다. 예를 들면, 경도를 높이기 위하여는 비교적 작은 분자량을 갖는 폴리올(또는 디올)이나 방향족 디이소시아네이트와 방향족쇄연장제 또는 3가 이상의 다관능성쇄연장제를 사용하여야 한다. 이와 관련하여 다양한 선행기술이 존재하는데, 예를 들면 미국특허번호 제3,194,793호는 방향족 1차 및 2차 아민으로 경화된 폴리우레탄 혼합물을 개시하고 있다. 미국특허번호 제3,736,295호는 유기 디이소시아네이트를 유기 폴리올과 반응시켜 폴리우레탄 탄성체를 제조하는 방법을 개시하고 있는데, 이때쇄연장제로는 오르소(ortho) 위치에 염소 원자를 갖고 에테르기를 함유하는 방향족 디아민 화합물을 사용하고 있다.

그러나, 상기 언급된 성분들은 폴리우레탄의 고유 특성인 탄성을 저하시키는 작용을 하게되고, 방향족 디이소시아네이트는 작은 분자량을 갖는 폴리올 또는 특히 방향족쇄연장제와의 반응성이 너무 빨라 충분한 작업시간 또는 조건을 얻을 수가 없고, 빠른 반응은 높은 반응열을 수반하게 되어 균일한 제품을 얻을 수가 없다. 특히, 최근 폴리우레탄 수지를 반도체 제조과정 중 연마 패드로 응용하는 방법이 알려져 있는 바, 전술한 방법으로는 높은 반응열(발열)이 외부로 빠져나가지 못하여 최종 제조되는 연마 패드의 불균일성이 심각한 문제가 되고 있는 실정이다.

일반적으로 반도체 소자 제조 공정에서 웨이퍼의 글로벌 평탄화(global planarization)를 이루기 위해 사용되는 초정밀/경면 연마방법의 하나로서 폴리우레탄 연마패드를 이용한 방법이 있는데, 이는 슬러리(slurry)를 연마패드와 웨이퍼(wafer) 사이에 투입하여 화학적으로 표면을 부식시킨 후 부식된 면을 기계적으로 연마하는 화학적-기계적 연마공정(CMP process)이다.

통상적인 연마장치(1)의 개략도 및 연마장치(1)에 의한 화학적-기계적 연마 공정의 개념은 도 1 및 도 2에 도시되어 있다. 이러한 연마공정은 연마장치(1)의 연마패드(10) 상에서 이루어지는 화학적 부식반응 및 기계적 연마공정을 포함한다. 화학적 부식반응은 슬러리(42)를 통하여 이루어지는데, 상기 슬러리(42)는 웨이퍼(30)의 표면을 화학적으로 반응시킴으로써 후속되는 기계적인 연마공정이 용이하게 하는 역할을 한다. 연마과정에서, 연마패드(10)는 정반(platen)(20)에 고정되어 회전하고, 웨이퍼(30)는 리테이너 링(retainer ring)(32)에 의하여 고정되어 회전함과 동시에 진동(oscillation)운동을 한다. 이때, 슬러리 공급수단(40)에 의하여 연마패드 상에 공급된 슬러리의 연마입자는 연마패드(10)와 웨이퍼(30) 사이로 유입되며, 유입된 연마입자는 웨이퍼(30)와 연마패드(10)의 상대속도의 차이에 의하여 웨이퍼(30)와 마찰하게 되어 기계적인 연마작용을 수행하게 된다. 슬러리(42)는 나노미터(nm) 크기의 연마입자를 함유한 콜로이드(colloidal) 형태의 액체로서, 연마과정 중에 연마패드(10) 위에 뿌려진다. 이처럼, 연마패드 상에 공급된 슬러리는 패드의 회전으로 인한 원심력에 의하여 연마패드의 원주 밖으로 배출되게 된다. 따라서, 연마율을 높이고 글로벌 평탄화를 이루기 위하여는 연마패드가 슬러리에 대한 젖음성(wetting)이 좋아야 하고, 경도 또는 마모특성이 전체적으로 균일하여야 한다. 그러나, 높은 발열로 인한 불균일성은 경도나 마모특성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 심한 경우는 스코치(scorch) 현상이 발생하기도 하므로 반응열의 제어는 필수적인 요소이다.

이러한 문제를 극복하기 위하여 연구 개발된 기술이 프리폴리머법인데, 디이소시아네이트 및 폴리올을 일부 먼저 반응시켜 분자량 수백~수천 사이의 올리고머(oligomer) 상태로 제조하여, 이를 저분자량의 폴리올 또는 방향족쇄연장제와 혼합하여 경화시킴으로써 반응속도를 상당히 늦추고, 반응열 또한 제어할 수 있게 되었다. 이와 관련하여, 다양한 프리폴리머법을 이용한 폴리우레탄 탄성체를 제조하는 방법이 알려져 있다.

국내특허번호 제240437호는 폴리올로 수평균 분자량이 650 이하이고 분자량 분포지수가 1.10~2.50인 폴리에테르 폴리올 및 수평균 분자량이 2000 이상이고 분자량분포지수가 1.10~2.40인 폴리에테르 폴리올의 혼합물을 사용하고, 경화제로 아민계쇄연장제를 사용하여 폴리우레탄 탄성체의 제조방법을 개시하고 있다. 상기 특허에 따르면, 비교적 분자량 분포가 넓은 2 가지의 폴리올을 사용함으로써 내마모성을 향상시킬 수 있고, 강성 세그먼트(hard segment) 및 연성 세그먼트(soft segment)의 상분리를 증진시키는 효과를 갖는다.

미국특허번호 제4,090,547호는 폴리(테트라메틸렌 에테르 글리콜)과 4%의 이소시아네이트 함량을 갖는 톨루엔 디이소시아네이트의 프리폴리머를쇄연장제로서 메타페닐렌 디아민과 반응시켜 제조된 우레탄 수지를 개시하고 있다. 미국특허번호 제4,604,445호는 100~10000의 분자량을 갖고 히드록실기 및/는 우레탄 중간체(intermediate)의 블렌드를 폴리이소시아네이트와 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 제조한 후쇄연장 및 경화시켜 폴리우레탄을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

또한, 미국특허번호 6,258,310호는 이관능성의 이소시아네이트를 폴리에스테르 또는 폴리에테르 디올 및쇄연장제인 저분자량의 디올과 반응시켜 미리 형성된 열가소성 폴리우레탄 생성물을 이소시아네이트 말단의 프리폴리머와 반응시켜 개질시킴으로써 내열성이 우수하고 높은 연화점을 갖는 폴리우레탄의 제조방법을 개시하고 있다.

그러나, 종래에 알려져 있는 프리폴리머법의 경우, 높은 경도를 갖는 폴리우레탄을 제조하기 위하여는 미반응 이소시아네이트기의 함량이 높아야 하는데 이는 또 다시 반응성의 제어에 한계를 초래한다. 뿐만 아니라, 반응성을 늦추기 위하여 디이소시아네이트와 폴리올을 미리 반응시킨 우레탄 프리폴리머는 분자량이 수백~수천, 필요에 따라서는 수만에 이르고 우레탄의 카르보닐기(C=O)와 아미드기(N-H)의 강한 수소결합으로 인해 중간원료로 사용하기에는 점도가 너무 높아 취급이 곤란하고, 경화제와 혼합하여 최종 폴리우레탄 제조시 효율적인 원료의 혼합이 어려워 제품의 불균일성을 초래하게 된다.

따라서, 폴리우레탄 탄성체가 갖는 고유의 탄성을 유지하면서 높은 경도 및 우수한 마모특성을 갖는 폴리우레탄 수지에 대한 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 극복하기 위하여 연구를 진행한 결과, 폴리우레탄 제조용 조성물을 구성하는 디이소시아네이트 및 경화시스템의 원료선택 및 구조의 제어를 통하여 제조된 폴리우레탄 탄성체가 고유의 탄성을 유지하면서 높은 경도 및 우수한 마모특성을 갖게 됨을 발견하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 프리폴리머 및 경화제의 제조시 적절한 원료의 선택 및 구조의 제어를 통하여 폴리우레탄 고유의 탄성을 유지하면서도 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 경도향상을 위하여 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 제조되고, 충분한 이소시아네이트기의 함량을 갖는 프리폴리머가 효율적인 작업성을 가질 수 있도록 반응성 및 점도가 적절하게 조절된, 내마모성이 우수한 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 사용하여 내마모성이 우수한 폴리우레탄 탄성체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일면에 따라 제공되는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물은,

방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트를 중량기준으로 1:0.1~1:5의 비로 혼합하여 200~3000의 중량평균분자량을 갖는 폴리올과 반응시켜 제조되고, 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5~22%인 우레탄 프리폴리머; 및

방향족 아민류, 및 다가 알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 중량기준으로 1:0.3~1:3의 비로 혼합된 경화시스템을 포함하며, 상기 프리폴리머와 경화시스템의 혼합비는 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 70~200 인덱스인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다른 면에 따른 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체의 제조방법은,

- a) 방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트를 중량기준으로 1:0.1~1:5의 비로 혼합하는 단계;
- b) 상기 디이소시아네이트 혼합물 및 200~3000의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올을 반응시켜 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5~22%인 우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;
- c) 방향족 아민류, 및 다가 알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 중량 기준으로 1:0.3~1:3의 비로 혼합된 경화시스템을 제공하는 단계; 및
- d) 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 상기 우레탄 프리폴리머와 상기 경화시스템을 70~200 인덱스의 비로 혼합하여 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

본 발명에 따른 내마모성이 우수한 고경도 폴리우레탄 탄성체는 하기의 2가지 시스템으로 구성된다.

즉, 과량의 방향족 및 지방족 디이소시아네이트와 탄성이 높은 폴리올을 반응시켜 제조된 이소시아네이트기 말단의(i socyanate-terminated) 우레탄 프리폴리머(prepolymer); 및 방향족 아민 및 탄성이 높은 폴리올과 분자량이 작은 2가 또는 3가 이상의 다가 알코올로 이루어지는 알코올류가 이용한 경화제 성분으로 이루어진다.

본 발명에 있어서, 우레탄 프리폴리머의 제조에 사용되는 디이소시아네이트 성분으로 방향족계 디이소시아네이트 및 지방족계 디이소시아네이트가 사용된다. 상기 방향족계 디이소시아네이트의 대표적인 예는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-diphenylmethane diisocyanate; MDI), 2,4- 또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(2,4- or 2,6-toluene diisocyanate; TDI), 카보디이미드-개질된 MDI(carbodiimide-modified MDI), 폴리머릭 MDI(polymeric MDI) 등이 있다. 또한, 상기 지방족계 디이소시아네이트로는 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate; H₁₂ MDI), 이소포론 디이소시아네이트(isophoron diisocyanate; IPDI), 1,4-시클로헥실메탄 디이소시아네이트(1,4-cyclohexylmethane diisocyanate; CHDI) 등이 있다. 본 발명에 있어서, 상기 방향족 및 지방족계 디이소시아네이트는 각각 단일 화합물 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 한 상기 언급된 종류에 한정되는 것은 아니다.

전술한 바와 같이 방향족계 디이소시아네이트만을 사용하였을 경우에는 경도 및 마모특성의 향상에는 비교적 만족스러운 효과를 얻을 수 있으나, 반응성이 지나치게 높아서 충분한 작업시간을 얻을 수 없다. 또한, 폴리우레탄 수지를 반도체 제조공정에 사용되는 연마패드에 응용할 경우, 발열로 인한 연마패드의 불균일성 역시 문제된다. 따라서, 본 발명에서는 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트를 특정한 혼합비로 혼합하여 폴리올과 반응시킴으로써 원하는 경도 및 마모특성, 그리고 적절한 반응성을 동시에 얻을 수 있다.

이때, 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트의 혼합비는 중량기준으로 약 1:0.1~1:5의 범위이며, 바람직하게는 약 1:0.5~1:3이다. 만약, 상기 범위에 미달할 경우에는 방향족 디이소시아네이트 함량의 증가에 따른 과다한 발열로 인하여 전술한 문제점이 발생되며, 상기 범위를 초과할 경우에는 지방족 디이소시아네이트의 함량이 지나치게 많아 경도의 향상효과를 얻기 곤란하다.

한편, 우레탄 프리폴리머의 제조에 사용가능한 폴리올의 예로는 산화프로필렌글리콜(polypropylene ether glycol; PPG), 산화부틸렌글리콜(polytetramethylene ether glycol; PTMEG) 등이 있다. 상기 폴리올은 약 200~3000, 바람직하게는 약 1000~1500의 중량평균분자량을 갖는다. 상기 분자량 범위에 미달하는 폴리올을 사용할 경우, 경도향상에는 효과적이지만 탄성을 저하시키는 원인이 되며, 상기 범위를 초과할 경우에는 탄성을 높일 수는 있으나 경도의 향상에는 바람직하지 않다.

이러한 폴리우레탄 제조용 프리폴리머의 제조 반응은 당업계에서 일반적으로 알려져 있는데, 본 발명의 경우 바람직하게는 공기와 접촉하지 않는 질소 분위기 및 약 40~90℃의 온도조건 하에서 약 1~8시간 동안, 보다 바람직하게는 약 60~80℃에서 약 2~3시간 동안 수행된다.

본 발명에 따르면, 우레탄 프리폴리머의 제조과정에서 디이소시아네이트와 폴리올의 반응비율에 따라 디이소시아네이트의 미반응 이소시아네이트 함량을 조절할 수 있는데, 이러한 미반응 이소시아네이트의 함량이 최종적으로 제조되는 폴리우레탄 탄성체의 제조시 경도 및 마모특성, 그리고 반응성에 큰 영향을 미친다. 미반응 이소시아네이트기의 함량이 높을수록 경도 및 마모특성은 증가하지만, 반응성 또한 증가하게 되어 작업성에 바람직하지 않은 영향을 미치게 된다. 따라서, 프리폴리머 내에 적절한 이소시아네이트기 함량을 갖도록 하는 것이 중요한데, 미반응 이소시아네이트기의 함량은 약 5~22%, 가장 바람직하게는 약 8~17%가 되도록 전술한 주제의 혼합비 및 구조를 설계한다. 예를 들면, 미반응 이소시아네이트 기의 함량이 22%를 초과하는 경우에는 우레탄의 강성 세그먼트의 함량이 증가하게 되어 경도 및 마모특성은 향상되나 반응성이 증가하게 되어 충분한 작업시간을 얻을 수가 없다. 반면, 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5%에 미달하는 경우에는 프리폴리머의 분자량과 프리폴리머내의 수소결합으로 인하여 지나친 점도의 상승을 수반하게 되어 작업성이 좋지 못하고 경화제와의 혼합도 용이하지 않기 때문에 제품의 불균일성을 초래할 위험성이 크다. 따라서, 미반응 이소시아네이트기의 함량을 적정수준을 유지하는 것이 중요한데, 이는 제품의 요구물성이 허락되는 범위 내에서 경화제와의 반응성을 고려하여 결정하여야 한다.

한편, 전술한 바와 같이 제조된 프리폴리머는 경화제와 혼합된 후에 경화되는데 이러한 경화반응 조건은 전형적으로 시간 및 온도로 결정되는 것이 전형적이다. 본 발명의 경우, 바람직하게는 약 80~150℃에서 약 12~60시간, 보다 바람직하게는 약 90~100℃에서 약 30~50시간 동안 수행된다. 이때, 온도가 너무 낮거나 경화시간이 짧으면 충분한 경도를 얻을 수 없으며, 온도가 너무 높거나 경화시간이 길면 산화에 의한 변색 및 제품의 변형이 생기게 된다.

상기 경화반응에 사용되는 경화시스템은 방향족 아민계; 및 2가 또는 3가 이상의 다가 알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 일정한 비로 혼합된 것이다.

상기 방향족 아민계 화합물의 대표적인 예로는 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노페닐메탄(3,3'-dichloro-4,4'-diaminophenylmethane; MOCA), 4,4'-디아미노디페닐메탄(4,4'-diaminodiphenylmethane), 1,4-디아미노벤젠(1,4-diaminobenzene), 4,4'-디아미노바이페닐(4,4'-diamino biphenyl), 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노바이페닐(3,3'-dichloro-4,4'-diamino biphenyl) 등이 있다.

상기 2가 알코올로는 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,3-부탄디올(1,3-butanediol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol; DEG), 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG), 트리프로필렌글리콜(tripropylene glycol; TPG) 등을 사용할 수 있으며, 3가 이상의 알코올로는 글리세린(glycerin), 트리메틸올프로판(trimethylol propane; TMP), 소르비톨(sorbitol) 등을 사용할 수 있다.

상기 2가 또는 3가 이상의 알코올과 함께 알코올류로서 폴리올이 사용되는데, 전술한 우레탄 프리폴리머의 제조시 사용된 약 200~3000의 중량평균분자량을 갖는 폴리올이 바람직하다. 이러한 폴리올의 예로서는 산화프로필렌글리콜 및 산화부틸렌글리콜 등이 있다.

본 발명에 따르면, 상기 다가 알코올 및 폴리올은 혼합비는 중량기준으로 약 1:0.5~0.5:1의 범위가 바람직하다. 전술한 경화시스템을 구성하는 성분의 적절한 선택 및 혼합비는 우레탄 프리폴리머와의 반응성에 따른 작업성, 그리고 폴리우레탄 탄성체의 경도 및 마모특성에 상당한 영향을 미친다. 특히, 경도 및 마모특성을 향상시키기 위한 관점에서는 방향족계 아민류가 가장 효과적이지만 방향족계 아민류는 단독으로 사용할 경우 지나친 반응성으로 인하여 제어하기 곤란하다. 따라서, 본 발명에 따르면 상대적으로 반응성이 느린 다가 알코올 및 폴리올로 이루어지는 알코올류와 혼합하여 사용함으로써 반응성을 제어하면서 경도 및 마모특성의 향상을 동시에 얻을 수 있는 것이다. 상기 방향족계 아민류와 알코올류(다가 알코올 및 폴리올)의 혼합비는 중량기준으로 약 1:0.3~1:3이며, 약 1:1~1:2에서 가장 효과적인 작업성과 경도 및 마모특성을 얻을 수 있다. 만약, 상기 방향족계 아민류 성분이 상기 범위를 초과하여 혼합되는 경우에는 전술한 바와 같이 과도한 반응성으로 인하여 작업성이 저하되고, 상기 범위에 미달할 경우에는 충분한 경도 및 마모 특성을 얻기 곤란하다.

전술한 이소시아네이트기 말단의 프리폴리머와 경화시스템의 혼합비는 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 약 70~200 인덱스 범위이며, 약 80~120 인덱스에서 가장 바람직한 반응성 및 경도와 마모특성을 얻을 수 있다. 이때, 인덱스 범위가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 프리폴리머와 경화시스템 당량의 불균형으로 인하여 최종적으로 제조되는 폴리우레탄 탄성체의 불균일성을 초래하게 된다. 본 발명의 경우, 상기와 같은 바람직한 혼합비 범위를 벗어나는 경우에도 프리폴리머 및 경화시스템 각각의 온도를 약 50~100℃ 사이에서 변화시키고, 경화온도를 약 80~150℃로 조절함으로써 반응성을 광범위하게 조절할 수 있다. 이는 폴리우레탄의 2차 반응들, 예를 들면 알로파네이트(allophanate), 뷰렛(biuret) 반응들이 고온에서 이루어지므로 온도의 조절로 이러한 반응들을 조절할 수 있기 때문이다. 따라서, 이러한 기술이 사용될 경우에는 인덱스의 범위를 약 70~200까지도 조절할 수 있는 것이다.

본 발명에 따라 제조되는 폴리우레탄 탄성체는 특히 반도체 제조공정 중의 화학적-기계적 연마공정(CMP process)의 패드도 적용할 수 있다. 일반적으로, 이러한 연마 패드는 산 또는 알칼리에 강하고, 크기에 관계없이 경도 및 마모특성이 전체적으로 균일한 요건을 충족시켜야 하는데, 본 발명의 폴리우레탄 탄성체는 이에 적합한 물성을 부여할 수 있다. 종래에 알려진 방법에 따라 제조된 폴리우레탄의 경우, 반응열로 인하여 제품의 크기가 커질수록 균일한 특성을 얻을 수 없었기 때문에, 도 1에 도시된 바와 같은 반도체 연마공정 시 일정한 연마율을 얻기에는 부족한 점이 많았다. 또한, 연마패드 자체의 불균일성은 연마제로 사용되는 슬러리의 젖음성 역시 균일하지 못하도록 하여 웨이퍼에 스크래치(scratch)를 유발하는 원인이 되기도 한다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

본 실시예에 있어서, 반응성 및 경도에 대한 평가는 하기의 방법에 따른다.

- 반응성

반응성을 나타내는 방법은 이소시아네이트 말단의 프리폴리머 및 경화제를 혼합한 시점으로부터 경화되는 시점까지의 시간(pot life)으로 결정하며, 표면을 유리막대로 찢어보아 더 이상 들어가지 않는 시점을 기준으로 하였다.

- 경도

경도는 포트 라이프(pot life)를 경과한 후의 폴리우레탄 탄성체를 80~100℃에서 48시간 동안 충분히 경화시킨 다음 상온으로 냉각한 후 Shore D로 측정하였다.

실시예 1

방향족계 디이소시아네이트인 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI; 금호미쓰이사의 상품명 Cosmonate PH) 및 지환족계 디이소시아네이트인 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H₁₂ MDI; Bayer사의 상품명 Desmodur W)를 중량기준으로 1:0.5의 비로 혼합한 혼합물 1700 중량부에 산화부틸렌 글리콜(PTMEG; Korea PTG사의 상품명 PTMEG 2000) 2200 중량부를 넣고 80℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 상기와 같이 제조된 이소시아네이트 말단 우레탄 프리폴리머는 노르말디부틸아민(n-dibutylamine) 역정정법으로 측정한 결과 미반응 시간기의 함량이 약 12.5%이었다. 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 작업탱크에 투입하고 60℃로 온도를 유지하였다. 그 다음, 산화부틸렌 글리콜과 글리세롤(동양화학사의 Glycerin)을 1:1의 중량비로 혼합한 알코올류에 방향족계 아민 화합물인 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노페닐메탄(MOCA; Ihara Chemicals사의 상품명 Cuamine-M)을 하기 표 1에 기재된 전체 폴리우레탄 제조용 조성물에 있어서의 MOCA 함량의 변화에 대응하도록 각각 혼합하여 80℃의 온도로 유지하여 준비하였고, 금형을 90℃로 미리 예열하였다.

온도가 일정하게 유지된 상기 우레탄 프리폴리머 및 경화시스템을 각각의 작업 탱크에서 주입구를 통하여 120 인덱스로 미리 예열된 금형에 혼합 후 주입하였다. 그 다음, 90℃에서 30분 동안 1차 경화시켰고, 100℃에서 48시간 동안 2차 경화시켰다.

상기와 같이 제조된 폴리우레탄 탄성체 각각의 반응성 및 경화 후의 경도를 하기 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[표 1]

MOCA 함량(%)	5	8.9	12.1	14.9	17.2	20.4	21.6
포트 라이프	24시간 이상	30분	24분	13분	14분	12분30초	12분
경도(Shore D)	-	28~30	35~37	48~50	55	60~62	65~68

상기 표 1 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, MOCA는 경화 반응에 있어서 촉매 역할을 하고, 그 함량이 일정수준 이상이 되면 반응속도에는 더 이상 영향을 주지 않는다. 또한, MOCA의 함량 및 경도는 상호 간에 비례관계를 보이고 있다. 따라서, 전체 우레탄 제조용 조성물 중 MOCA의 함량이 20% 이상에서도 효과적인 작업성을 확보함과 동시에 충분한 경도를 얻을 수 있는 반면, MOCA 함량이 낮거나 후술하는 비교예와 같이 방향족 아민을 전혀 사용하지 않는 경우에는 작업성 측면에서는 효과적일 수 있으나 충분한 경도값을 얻을 수 없음을 알 수 있다.

비교예 1

실시에 1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 말단 우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 우레탄 프리폴리머를 60℃의 온도로 유지하였으며, 산화부틸렌 글리콜 및 글리세롤을 중량기준으로 1:1~0:1의 혼합비 범위 내에서 하기 표 2의 조성과 같이 혼합한 다음 80℃로 준비하였다. 상기 우레탄 프리폴리머 및 경화제를 작업 탱크에서 주입구를 통하여 각각 105 및 120 인덱스로 미리 80℃로 예열된 금형에 혼합 후 주입하였다. 그 다음, 80℃에서 6시간 동안 1차 경화시킨 후에 90℃에서 48시간 동안 2차 경화시켰다.

상기와 같이 제조된 폴리우레탄 탄성체에 있어서, 산화부틸렌 글리콜/글리세롤 변화에 따른 경화 후의 경도를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	테스트 1	테스트 2	테스트 3	테스트 4	테스트 5	테스트 6	인덱스
산화부틸렌글리콜/ 글리세롤	1/1	1/3	1/5	1/7	1/9	0/1	
경도(Shore D)	30~35	30~35	35~40	40~45	40~45	45~48	105
	43~48	45~46	45~47	45~46	45~46	47~48	120

상기 과정에서 경화시스템 내에 방향족계 아민이 사용되지 않은 경우에는 포트 라이프(pot life)가 모든 테스트에 있어서 30분 이상으로 나타나 반응성의 조절이 용이하다는 점이 확인되었다. 그러나, 상기 표 2에서 알 수 있듯이 실시예 1의 결과를 고려하면 경도가 낮음을 알 수 있다.

실시에 2

실시에 1과 동일한 방법으로 이소시아네이트 말단 우레탄 프리폴리머를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 우레탄 프리폴리머를 60℃의 온도로 유지하였다. 그다음, 산화부틸렌 글리콜과 글리세롤(동양화학사의 상품명 Glycerin)을 1:1의 중량비로 혼합한 알코올류에 방향족계 아민 화합물인 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노페닐메탄(MOCA; Ihara Chemicals사의 상품명 Cuamine-M)을 50 중량%로 혼합하여 80℃의 온도로 유지하여 준비하고, 금형을 90℃로 미리 예열하였다.

온도가 일정하게 유지된 우레탄 프리폴리머 및 경화시스템을 각각 작업 탱크에서 주입구를 통하여 80~120 인덱스 범위 내에서 변화시키면서 각각 미리 예열된 금형에 혼합 후 주입하였다. 그 다음, 90℃에서 30분 동안 1차 경화시켰고, 100℃에서 48시간 동안 2차 경화시켰다.

상기와 같이 제조된 폴리우레탄 탄성체의 인덱스 변화에 따른 반응성 및 경도의 변화를 하기 표 3 및 도 4~5에 나타내었다. 이때, 상기 도 4~5에 기재된 MOCA 함량은 전체 폴리우레탄 제조용 조성물을 기준으로 한 값을 의미한다.

[표 3]

인덱스	80	85	90	95	100	110	120
포트 라이프	5분30초	5분30초	6분	6분30초	7분	8분50초	9분40초
경도(Shore D)	57~58	59	59	61	58	57	55

상기 표 및 도 4~5의 결과로부터 확인할 수 있듯이, 인덱스를 80~120으로 조절하여 경화시스템의 혼합비 조절을 통한 반응성 제어범위보다 훨씬 더 넓게 조절할 수 있었다. 이는 일정 경화제 조성비에서의 인덱스의 변화는 전체 조성에서 MOCA의 함량변화를 가져오게 되기 때문이다. 그러나, 인덱스가 지나치게 높거나 낮은 경우에는(70 미만, 200 초과) 프리폴리머와 경화제 당량의 불균형으로 인하여 제품의 불균일성을 초래됨이 발견되었다.

실시에 3

실시에 2에서 제조된 폴리우레탄 탄성체의 산 또는 알칼리에 대한 안정성을 살펴보기 위하여 강산, 강알칼리의 60℃ 수용액에 1주일 동안 저장한 이후의 경도변화를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

인덱스	80	85	90	95	100	110	120

경도	초기	57~58	59	59	61	58	57	55
	pH 2.5~3	55	59	57~59	60	58	56	55
	pH 11~11.5	57	58	55~58	61	58	57	52~54

표 4에서 보는 바와 같이 강산 또는 강알칼리 조건에서도 경도의 변화가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

실시에 4

실시에 2와 동일한 경화시스템을 사용하여 프리폴리머의 제조에 사용되는 방향족 디이소시아네이트와 지환족 디이소시아네이트의 함량에 따른 경도를 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

	테스트 1	테스트 2	테스트 3	테스트 4	테스트 5	테스트 6
방향족/지환족	1/0	1/0.1	1/0.5	1/1	1/5	1/8
포트 라이프	1분 이내	5분	13분	25분	60분	3~4시간
경도(Shore D)	55	52	48	45	42	32

상기 표 5에서 알 수 있는 바와 같이 방향족 디이소시아네이트의 함량이 증가할수록 경도향상에는 효과적이지만 반응성이 너무 크기 때문에 충분한 작업시간을 얻기가 힘들다. 반면, 지환족 디이소시아네이트의 함량이 증가할수록 작업시간은 충분하지만 경도의 향상에는 충분하지 않음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 이소시아네이트 말단의 우레탄 프리폴리머 및 경화시스템으로 이루어지는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물에 관한 것으로, 프리폴리머 및 경화시스템에 있어서 적절한 원료의 선택 및 구조의 제어를 통하여 폴리우레탄 고유의 탄성을 유지하면서도 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체를 제조할 수 있다. 특히, 폴리우레탄 탄성체의 경도향상을 위하여 방향족 디이소시아네이트를 사용하여 제조된, 충분한 이소시아네이트기의 함량을 갖는 프리폴리머가 효율적인 작업성을 가질 수 있도록 반응성 및 점도가 적절하게 조절되고, 경화시스템에 있어서 방향족 아민과 알코올류(특히, 폴리올)의 적절한 혼합비 조절을 통하여 경도 및 마모특성을 향상시킴과 동시에 방향족 아민의 단독 사용시에 비하여 상대적 인 반응성 조절에 보다 우수한 효과를 갖는 장점을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 폴리우레탄 탄성체는 반도체 제조공정 중 화학적/기계적 연마공정의 패드로 응용 가능하다. 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트를 중량기준으로 1:0.1~1:5의 비로 혼합하여 200~3000의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올과 반응시켜 제조되고, 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5~22%인 우레탄 프리폴리머; 및

방향족 아민류, 및 다가 알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 중량기준으로 1:0.3~1:3의 비로 혼합된 경화시스템을 포함하며, 상기 프리폴리머와 경화시스템의 혼합비는 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 70~200 인덱스인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 방향족 디이소시아네이트는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 2,4- 또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 카보다이미드-개질된 MDI, 폴리머릭 MDI 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 지환족 디이소시아네이트는 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H₁₂ MDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 1,4-시클로헥실메탄 디이소시아네이트(CHDI) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 프리폴리머 및 경화시스템에 사용되는 폴리올이 산화프로필렌글리콜 또는 산화부틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 경화시스템 내의 알코올류는 다가 알코올 및 폴리올이 중량기준으로 1:0.5~0.5:1의 혼합비로 혼합된 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 방향족 아민은 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노페닐메탄(MOCA), 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-디아미노벤젠, 4,4'-디아미노바이페닐, 또는 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노바이페닐인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 다가알코올은 2가 알코올 또는 3가 이상의 알코올이고, 상기 2가 알코올이 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜(DEG), 에틸렌글리콜(EG), 또는 트리프로필렌글리콜(TPG)이고, 상기 3가 이상의 알코올이 글리세린(glycerin), 트리메틸올프로판(TMP) 또는 소르비톨인 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체 제조용 조성물.

청구항 8.

- 방향족 디이소시아네이트 및 지환족 디이소시아네이트를 중량기준으로 1:0.1~1:5의 비로 혼합하는 단계;
- 상기 디이소시아네이트 혼합물 및 200~3000의 중량평균 분자량을 갖는 폴리올을 반응시켜 미반응 이소시아네이트기의 함량이 5~22%인 우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계;
- 방향족 아민류, 및 다가 알코올과 폴리올로 이루어지는 알코올류가 중량기준으로 1:0.3~1:3의 비로 혼합된 경화시스템을 제공하는 단계; 및
- 1:1 당량비를 100 인덱스(index)로 설정하는 경우, 상기 우레탄 프리폴리머와 상기 경화시스템을 70~200 인덱스의 비로 혼합하여 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체의 제조방법.

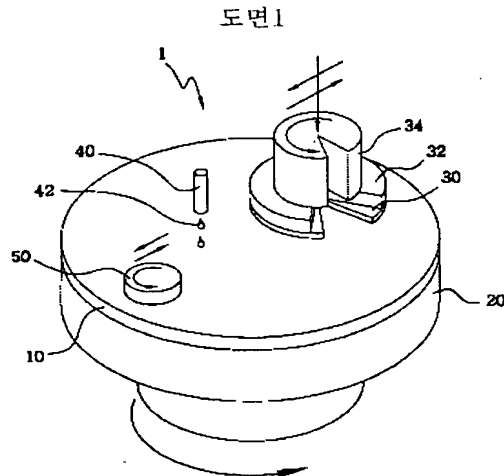
청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 a) 단계는 40~90℃에서 1~8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체의 제조방법.

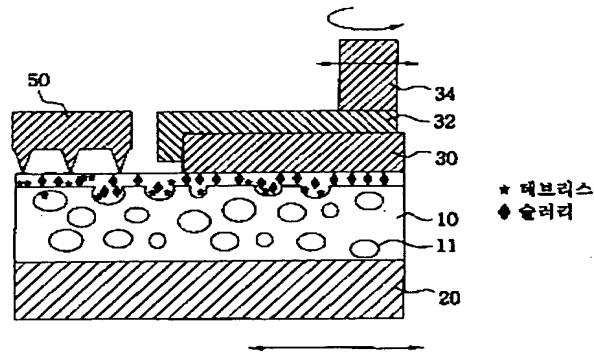
청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 d) 단계는 80~150℃에서 12~60시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 고경도 및 우수한 내마모성을 갖는 폴리우레탄 탄성체의 제조방법.

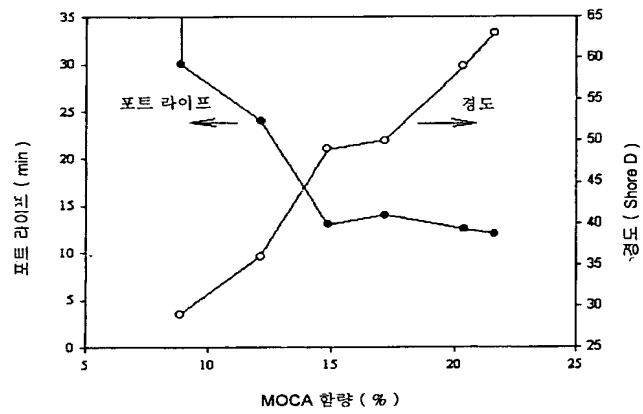
도면



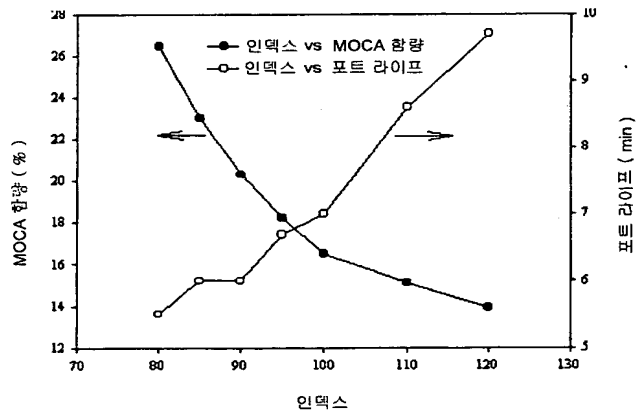
도면2



도면3



도면4



도면5

